

253. R. H. C. Nevile u. A. Winther: Ueber die Constitution der Produkte der Einwirkung von Brom und Salpetersäure auf aromatische Amidokörper und die sechs isomeren Dibromtoluole.

(Eingegangen am 8. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Einwirkung von Brom auf Amidokörper.

Alle Chlor- und Bromsubstitutionsprodukte des Anilins, welche das Chlor und Brom in der Metastellung zur Amidogruppe besitzen, sind nicht durch directe Einwirkung von Brom auf Anilin oder Acetanilid erhalten worden. Die Produkte einer solchen Einwirkung gehören der Ortho- und Parareihe an. Acetanilid liefert bei Einwirkung von Chlor oder Brom auf seine wässerige Lösung Mono- und Disubstitutionsprodukte, die Monoprodukte gehören der Parareihe an, die Disubstitutionsprodukte der Para- und Orthoreihe. Anilin bildet beim Einleiten von Chlor sofort Trichloranilin von der Constitution 1(NH₂) 2(Cl) 4(Cl) 6(Cl), bei der Einwirkung von Jod und bei vorsichtiger Behandlung mit Brom und Chlor entstehen Monosubstitutionsprodukte der Parareihe. So entsteht aus Chlor und Acetanilid Dichloracetanilid¹⁾ 1. 2. 4, aus Brom und Acetanilid oder Para- oder Orthobromacetanilid Dibromacetanilid 1. 2. 4, aus Anilin und Chlor Trichloranilin 1. 2. 4. 6, aus Anilin, Para- und Orthobromanilin mit Brom Tribromanilin 1. 2. 4. 6, aus Metabromanilin oder Dibromanilin 1. 2. 5 und Brom Tetrabromanilin 1. 2. 3. 4. 6, aus Dibromanilin 1. 3. 5 und Brom Pentabromanilin.

Nach diesen Thatsachen und nach Körner's Angaben (Gazz. chim. ital. 1874, 305) über die Substitutionsregelmässigkeiten bei Bildung von Diderivaten aus Monoderivaten, speciell von Chlor-, Brom-, Jodsubstitutionsprodukten aus Anilin, sowie nach unseren Erfahrungen der Art der Einwirkung des Broms auf Orthoamidotoluolsulfosäure war es uns sehr wahrscheinlich, dass das Brom auch beim Eintritt in Toluidin oder das Molekül irgend eines Körpers, der die Amidogruppe enthält, Wasserstoffatome nicht substituiren kann, welche die Metastellung zur Amidogruppe haben und dass bei Bildung von Monobromsubstitutionsprodukten das Brom in die Parastellung zur Amidogruppe tritt. Dem widersprechende Angaben in der Literatur liessen uns eingehendere Untersuchungen über diese Punkte anstellen.

Das Monobromorthotoluidin aus Orthoacettoluid würde hiernach von den zwei möglichen Constitutionen 1(CH₃) 2(NH₂) 3(Br) und 1. 2. 5(Br) die Constitution 1. 2. 5 und das Monobrommetatoluidin die Constitution 1(CH₃) 3(NH₂) 6(Br) = 1. 5. 2 haben. Die aus beiden Verbindungen mittelst der Perbromide zu erhaltenden Dibromtoluole würden hiernach identisch sein. Dem stehen Versuche von

¹⁾ Die Stellung von NH₂ und NH.C₂H₅O als 1 bezeichnet.

Wroblewsky¹⁾ entgegen, der sie für verschieden erklärt, während er das aus Brommetatoluidin entstehende für identisch mit dem aus Dibromorthotoluidin (aus Orthotoluidin und Brom gebildet) durch Elimination der Amidogruppe erhaltenen ansieht.

Wir stellten das Monobromorthotoluidin und Brommetatoluidin aus Ortho- und Metaacetoluid²⁾ in folgender Weise dar. Das Brom wurde tropfenweise zu dem betreffenden Acetoluid zugesetzt, welches in Wasser suspendirt war. Durch Kochen des Produkts mit alkoholischer Kalilauge wurde die Acetgruppe entfernt und das Bromtoluidin durch Wasser gefällt. Durch verdünnte Salzsäure wurde das Monobromprodukt aufgelöst und so von dem grössten Theil des Dibromtoluidins getrennt, das sich bei Bromirung wenigstens des Metaacetoluids stets bildet. Aus der salzsauren Lösung wurde eine kleine Menge gelösten Dibromtoluidins durch Destillation mit Wasserdämpfen oder Verdampfen entfernt und sodann das Monobrommetatoluidin nach Versetzen mit Natriumcarbonat mit Dampf überdestillirt.

Das Monobromorthotoluidin schmilzt bei 55—56° und liefert bei der Zersetzung seines Diazoperbromids mit Eisessig ein flüssiges Dibromtoluol, welches mit Salpetersäure ein Mononitroprodukt vom Schmp. 88.2—88.6° giebt. Eisen und Essigsäure verwandelt dieses in ein bei 84.5—85° schmelzendes und in Blättchen krystallisirendes Amidprodukt.

Bei Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. 1.360 und 3 Vol. Wasser) während mehrerer Tage wird das Dibromtoluol in eine Dibrombenzoësäure verwandelt, welche in Nadeln krystallisirt und mit der von Richter³⁾ aus Paradibrombenzol erhaltenen Metaorthodibrombenzoësäure 1. 2. 5 (COOH = 1) den Schmp. 151—153° gemein hat.

Die Eigenschaften dieses Dibromtoluols und des Nitroprodukts stimmen mit den von Wroblewsky angegebenen überein, nicht so die der entsprechenden Verbindungen aus Metatoluidin. Das Monobrommetatoluidin war von Wroblewsky⁴⁾ als eine bei 240° siedende Flüssigkeit erhalten worden. Das Dibromtoluol schmilzt nach ihm bei 42.5° und siedet bei 249°.

Wir erhielten das Monobrommetatoluidin als festen Körper, der nach Krystallisation aus Alkohol bei 78.4—78.8° schmolz. Bei

1) Ann. Chem. Pharm. 168, 147.

2) Bei der Reduktion des Metanitrotoluols mittelst Zinn und Salzsäure erhielten wir meist ein Produkt, das nach der Neutralisation mit kohlen-saurem Natrium bei der Destillation mit Wasser neben anfangs übergehendem Metatoluidin einen festen Körper (Schmp. 81—83°) lieferte, der den Chlorgehalt von Monochlortoluidin besass. Wir verwendeten deshalb Eisen und Essigsäure oder Zinn und sehr verdünnte Salzsäure zur Reduktion.

3) Diese Berichte VII, 1146; VIII, 1422.

4) Jahrb. 1872, 648.

Umwandlung in Dibromtoluol nach der Griess'schen wie nach der Richter'schen¹⁾ Methode lieferte es ein selbst in Kältemischung flüssiges Dibromtoluol, welches, wie das vorhergehende, ein bei 87.6—88.5° schmelzendes Mononitroprodukt, ein bei 84—85° schmelzendes, blättriges Amidoprodukt und eine Dibrombenzoë-säure lieferte, die bei 149—151° schmolz.

Diese Resultate zeigen die Identität der beiden Dibromtoluole aus Monobromortho- und Monobrommetatoluidin und geben ihnen von den für die 2 Metaorthodibromtoluole möglichen Constitutionen 1. 2. 3 und 1. 2. 5 die letztere.

Nur die mögliche Uebereinstimmung der Schmelzpunkte der beiden Dibrombenzoesäuren 1. 2. 3 und 1. 2. 5 könnte Zweifel gegen diese Constitution hervorrufen. Wir stellten daher die Benzoësäure des anderen Metaorthodibromtoluols dar.

Wir schlugen zur Darstellung dieses Dibromtoluols folgenden Weg ein.

Metanitroorthotoluidin (Schmp. 128°), in Wasser suspendirt, wurde durch Zusatz von Brom in Brommetanitroorthotoluidin (Schmp. 180.3—181.3°) und dieses durch Entfernung der Amidogruppe in Bromnitrotoluol (Schmp. 81.4—81.8) verwandelt. Dieses wurde mit dem von Wroblewsky aus Metabromorthoacetoluid durch Nitrirung und Elimination von Acetyl und Amidogruppe erhaltenen Bromnitrotoluol (Schmp. 81.4—81.8) identificirt (siehe weiter unten). Das Bromnitrotoluol hat daher die Constitution 1. 3. 5. Es gab bei der Reduktion das Metabrommetatoluidin (Schmp. 35—36) und dieses beim Erhitzen mit Eisessig die bei 167—168° schmelzende Acetverbindung. Gemäss obiger Regel war zu erwarten, dass einwirkendes Brom in die Parastellung zu Brom trete und so das gewünschte andere Metaorthodibromtoluol 1. 2. 3 bilde. Bei Einwirkung von Brom in wässriger Lösung erhält man Dibrommetaacetoluid (Schmp. 204—205°), welches beim Erwärmen mit einer Mischung von gleichen Volumen Schwefelsäure und Wasser, Fällung mit Wasser und kohlensaurem Natron und Krystallisation aus Alkohol ein bei 83—85° schmelzendes Dibromtoluidin ergab. Durch Erhitzen mit Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt war, wurde es in ein Dibromtoluol übergeführt, das nach Destillation mit Wasserdampf bei 27.4—28° schmolz.

Dass das Brom jedenfalls nicht in die Parastellung zur Methylgruppe tritt, ist durch die Bildung derselben Verbindungen aus Metabrommeta-

¹⁾ Beim Kochen des Perbromids mit Eisessig wurde zugleich ein festes Produkt erhalten, welches von dem flüssigen durch Destillation mit Dampf getrennt wurde; es schmolz bei 70—110°; die Analyse von bei 70° schmelzendem gab 70.14 pCt. Brom, von bei 110° schmelzendem 75.27 pCt. Brom (Theorie für $C_6H_2CH_3Br_3 = 72.94$ pCt. Brom). Die Bildung höherer Bromsubstitutionsprodukte kann aber meist vermieden werden durch blosses Erwärmen im Wasserbade.

nitroorthotoluidin (Schmp. 180—181°), dessen Constitution, wie wir später zeigen, CH_3 (1) NH_2 (2) Br (3) NO_2 (5) ist, erwiesen. Wir substituirt die Amidogruppe durch Brom durch Erwärmen des Diazoperbromids mit Eisessig. Das erhaltene Dibromnitrotoluol schmolz bei 105.4°; es lieferte mit Eisen und Essigsäure das Dibromtoluidin, Schmp. 86.4°, dessen Acetylverbindung bei 204—205° schmilzt. Es giebt ebenfalls das bei 27.4—27.8° schmelzende Orthometadibromtoluol. Dieses lieferte mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.520) eine bei 56.5—57.5° schmelzende Mononitroverbindung, welche bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure ein Dibromtoluidin vom Schmelzpunkt 52—53° giebt. Die entsprechende Dibrombenzoësäure erhielten wir durch längeres Erhitzen des Dibromtoluols mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. 1.360 und 3 Vol. Wasser) auf 120—135°. Sie schmilzt bei 146—148°. Ihr Schmelzpunkt ist niedriger als der der von Richter aus Paradibrombenzol erhaltenen Dibrombenzoësäure 1. 2. 5 (Schmp. 151 bis 152°), doch ist der Unterschied zu gering, als dass hierdurch die Constitution der beiden Orthometadibromtoluole endgültig entschieden werden könnte.

Dagegen ergab die Dibrombenzoësäure des Dibromtoluols aus Bromorthotoluidin bei der Destillation mit Kalk Krystalle vom Schmelzpunkt 85—86°, die auf Paradibrombenzol (Schmp. 89°) hinweisen (die Menge war für die Analyse zu klein). Wir können daher annehmen, dass die Dibromtoluole aus Bromortho- und Brommetatoluidin die Constitution 1. 2. 5 und das zuletzt beschriebene die Constitution 1. 2. 3 besitzt. Die Ergebnisse stellen ferner die Constitution des Monobromorthotoluidins als 1 (CH_3) 2 (NH_2) 5 (Br) und die des Monobrommetatoluidins als 1 (CH_3) 2 (Br) 5 (NH_2) hin und bestätigen die Regel, dass das Brom bei Eintritt in einen Amidokörper besonders geneigt ist, in Parastellung zur Amidogruppe zu treten.

Nach dem Erörterten konnte nun aus Orthotoluidin durch Einwirkung von Brom nie ein Tribromorthotoluidin gebildet werden. Hiernach musste auch die zu Limpricht und Gerver's Abhandlung ¹⁾ beigefügte Fussnote bezweifelt werden, in der es heisst: „Aus Orthotoluidin durch 3 Moleküle Brom dargestelltes Tribromtoluidin schmilzt bei 105—106°. Bei der Einwirkung von 1 Molekül Brom in schwach alkoholischer Lösung erhält man Nadeln, die bei 85—89° schmelzen und aus einer Mischung von Dibromtoluidin und Tribromtoluidin bestehen.“

Bei dem Versuche Tribromtoluidin durch Einwirkung von Brom auf Orthotoluidin, wenn beide Substanzen in Aether gelöst waren, darzustellen, erhielten wir stets Dibromtoluidin. Nur 4 Atome Brom wirkten ein,

¹⁾ Jahrb. 1873, 674.

der Ueberschuss blieb einfach ausser Reaktion. Liess man eine wässrige Bromlösung auf die Lösung von salzsaurem Orthotoluidin in Wasser oder verdünntem Alkohol einwirken, so wurde bei Zusatz von 4 Atomen Brom auf 1 Molekül Toluidin Dibromtoluidin neben einer pechartigen Masse gebildet. Die Einwirkung von 6 Atomen Brom hatte den Erfolg, dass bei der Destillation mit Wasser kein bromirtes Toluidin überdestillirte, alles Toluidin in eine pechartige Masse verwandelt war, die mit Wasserdämpfen sich nicht verflüchtigte und aus der durch schwachen Alkohol keine krystallisirbare Verbindung ausgezogen werden konnte.

Limpricht und Gerver geben ausdrücklich an, dass sie reines Pseudotoluidin anwendeten, dessen Acetylverbindung den Schmelzpunkt 108° hatte; die Verschiedenheit in den Resultaten könnte sonst leicht durch das Vorhandensein von Anilin und Metatoluidin erklärt werden, da beide ein Tribromprodukt, Tribromanilin $1(\text{NH}_2) 2(\text{Br}) 4(\text{Br}) 6(\text{Br})$ (Schmp. 119.6°) und Tribrommetatoluidin (Schmp. $100-101^{\circ}$), bilden können. Das Dibromtoluidin, von uns durch Einwirkung von Brom auf salzsaures Orthotoluidin in wässriger Lösung oder auf das Orthotoluidin selbst in alkoholischer oder ätherischer Lösung erhalten schmolz in jedem Falle bei $45-46^{\circ}$ (nach Wroblewsky bei 50°). Durch Erhitzen mit starken Säuren bis zur Lösung erhielten wir das schwefelsaure, salzsaure und salpetersaure Salz. Diese Salze werden nicht durch kaltes Wasser zersetzt, dagegen sofort durch heisses Wasser in ihre Componenten gespalten.

Bei Richtigkeit der angegebenen Art der Einwirkung des Broms auf Amidokörper musste man aus diesem Dibromorthotoluidin und aus Dibromparatoluidin (beide durch Einwirkung von Brom auf die Toluidine dargestellt) absolut identische Dibromtoluole erhalten von der Constitution 1. 3. 5 ($\text{CH}_3 = 1$). Die von Wroblewsky (Ann. Chem. Pharm. 168, 147) angegebenen Eigenschaften dieser beiden Dibromtoluole weichen aber völlig von einander ab. Dibromparatoluidin (Schmp. 73°) giebt nach ihm ein bei 60° schmelzendes und bei 241° siedendes Dibromtoluol. Das daraus entstehende Nitrodibromtoluol schmilzt bei 124° . Dibromorthotoluidin (Schmp. 50°) liefert nach ihm ein Dibromtoluol vom Schmelzpunkt 42.5° , dessen Nitroprodukt bei 59° schmilzt. Unsere Untersuchungen gaben dagegen folgende Resultate.

Das Dibromorthotoluidin schmilzt bei $45-46^{\circ}$. In alkoholischer Lösung giebt es bei Behandlung mit salpetriger Säure und Destillation mit Wasserdämpfen ein Dibromtoluol, welches nach mehreren Krystallisationen aus Alkohol constant bei 39° schmolz, Siedepunkt 246° . Das Dibromparatoluidin, erhalten durch Einwirkung von Brom auf salzsaures Paratoluidin in wässriger Lösung, schmilzt bei 73° und giebt ebenfalls ein bei 39° schmelzendes Di-

bromtoluol. Diesem ist stets eine minimale Menge einer in Alkohol schwerer löslichen, in Nadeln krystallisirenden Substanz beige-mengt, die bei etwa 121° schmilzt und wohl ein Tetrabromazotoluol ist. Von diesem ist das Dibromtoluol leicht durch Krystallisation aus Alkohol zu trennen. Dieselben Dibromtoluidine werden aus den Monobromtoluidinen (aus Acettoluid und Brom) bei Einwirkung von Brom erhalten. Die Dibromtoluole aus Dibromorthotoluidin wie aus Dibromparatoluidin lösen sich leicht in concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1.520) und geben dieselben Dinitroprodukte. Die Lösung giebt mit Wasser einen Niederschlag, aus dem durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol 2 Dinitrodibromtoluole abgeschieden werden können. Das schwerer lösliche krystallisirt in kurzen Prismen und schmilzt bei $157.5-158^{\circ}$. Aus der salpetersauren Lösung krystallisirt dieses Dinitroprodukt zuerst aus. Das in Alkohol leichter lösliche krystallisirt in Nadeln und schmilzt etwa bei 105° . Mittelst Chromsäure und Essigsäure lieferten beide Dibromtoluole Dibrombenzoësäuren vom Schmelzpunkt $208-210^{\circ}$. V. v. Richter¹⁾ hat eine Dibrombenzoësäure aus Metadibrombenzol vom Schmelzpunkt 208 bis 209° beschrieben, mit der die unsrige übereinstimmt; sie scheidet sich aus Wasser in Flocken ab und ist wenig löslich in Wasser. Richter giebt ihr die Constitution 1. 3. 5 ($\text{COOH} = 1$).

Diese Uebereinstimmung beweist die Identität der beiden Dibromtoluole. In jeder Beziehung sind sie von den 2 Dibromtoluolen 1. 2. 3 und 1. 2. 5 verschieden. Von den drei möglichen Constitutionen 1. 2. 3, 1. 2. 5 und 1. 3. 5 bleibt für sie daher nur 1. 3. 5. Das Brom tritt hiernach nur in die Ortho- und Parastellung zur Amidogruppe bei Einwirkung auf Orthotoluidin, nur in die Orthostellung zur Amidogruppe bei Einwirkung auf Paratoluidin. Die Gruppe CH_3 ist bei der Substitution ohne Einfluss.

Im Folgenden finden sich noch weitere Beweise des Obigen. So z. B. bei Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf Metaacettoluid entstehen, wie wir zeigen werden, 2 Dibrommetaacettoluide 1 (CH_3) 2 (Br) 4 (Br) 5 (NH_2) und 1 (CH_3) 2 (Br) 5 (NH_2) 6 (Br), bei Einwirkung von Brom auf salzsaures Metatoluidin entsteht Tribrommetatoluidin 1. 2. 3. 4. 6 (1 = CH_3 , 3 = NH_2). Das zweite und dritte Bromatom nehmen die Orthostellung zur Amidogruppe. Der dirigirende Einfluss der letzteren überwiegt den des Broms wie den der Methylgruppe, das Brom allein würde dem zweiten Brom die Para- oder Orthostellung zu sich anweisen.

Wir möchten hier noch auf den schützenden Einfluss der Acetylgruppe in Bezug auf das eine der benachbarten Wasserstoffatome beim Bromiren aufmerksam machen. Bei Einwirkung von Brom auf die

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1423.

Acetylverbindungen des Para- und Orthotoluidins entstehen nur oder wenigstens fast ausschliesslich Monobromprodukte. Das der Acetylgruppe zunächst stehende wird beim Orthotoluidin nicht substituiert. Metaacetoluid bildet Mono- und Dibromprodukte, das eine der benachbarten Wasserstoffatome bleibt unangegriffen. Es ist nothwendig, das Metatoluidin selbst anzuwenden, um das dritte Wasserstoffatom durch Brom zu ersetzen. Metanitroparaacetoluid oder -orthotoluid lassen sich nicht bromiren, man muss auf die entsprechenden Nitrotoluidine selbst mit Brom einwirken.

II. Einwirkung von Salpetersäure auf Amidokörper.

Nach Körner's Angaben über Anilin war auch für den Eintritt der Nitrogruppe in Toluidin eine analoge Gesetzmässigkeit zu erwarten wie die im vorhergehenden für Brom aufgestellte.

Die Vergleichung der Bromnitrotoluidine, der Bromnitrotoluole und Bromtoluidine aus Nitroorthotoluidin und Bromorthotoluidin, sowie aus Nitro- und Bromparatoluidin konnte darüber Aufschluss geben. Wir verfahren folgendermaassen:

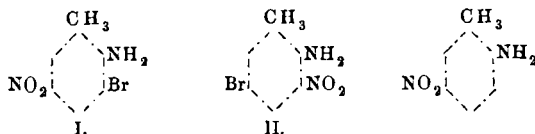
Metanitroorthotoluidin ¹⁾ Schmp. 128⁰ und Metanitroparatoluidin ¹⁾ Schmp. 114⁰, in Wasser suspendirt, wurden durch Zusatz eines geringen Ueberschusses an Brom in Brommetanitroorthotoluidin und Brommetanitroparatoluidin verwandelt, die durch Waschen mit Wasser und Krystallisation aus Alkohol gereinigt wurden. Die aus Nitroorthotoluidin entstehende Verbindung zeigte sich als verschieden von dem aus Metabromorthoacetoluid ¹⁾ durch Nitrirung und Wegnahme der Acetylgruppe erhaltenen Mononitrometabromorthotoluidin (schon von Wroblewsky beschrieben), die Paratoluidinverbindung aber als identisch mit dem in gleicher Weise aus Metabromparaacetoluidid ¹⁾ entstehenden Mononitrometabromparatoluidin. Dagegen erwiesen sich die Bromnitrotoluole, die durch Elimination der Amidogruppe aus diesen 4 Verbindungen entstehen, alle vier sowie die entsprechenden Bromtoluidine (durch Reduktion mittelst Zinn und Salzsäure erhalten) und ihre Acetylverbindungen vollkommen identisch, wie aus nebenstehender Tabelle ersichtlich ist.

Aus Beilstein's Abhandlungen ist es nun bekannt, dass die Nitrogruppe sowohl in Ortho- als in Paratoluidin die Metastellung zur Methylgruppe einnimmt. Wir haben oben gezeigt, dass das Brom ebenfalls in Metastellung zum Methyl tritt. Es ist daher einleuchtend, dass die obigen Nitrobromtoluole die Constitution 1. 3. 5 haben müssen.

¹⁾ Bei Bromirung der Nitroverbindung ist es geboten, die Amidoverbindung selbst, bei der Nitrirung der Bromverbindung dagegen die Acetylverbindung anzuwenden.

	Erhalten durch			
	Bromirung des Nitroorthotoluidins Schmelzpunkt	Nitrirung des Bromorthoacetyluidins Schmelzpunkt	Bromirung von Nitroparacetoluidin Schmelzpunkt	Nitrirung von Bromparacetoluid Schmelzpunkt
Nitrobromtoluidin	180.3—181.3°	143° ¹⁾	64—65°	63° [unge-reinigt]
Nitrobromtoluol	81.4—81.8°	81.4—81.8° ¹⁾	81.4—81.8°	81—81.5°
Bromtoluidin	35.6—36°	34.5—37° ¹⁾	36.6°	35—35.2°
Bromacetyluid	167—168°	167—168°	167—168°	168°
	I.	II.	III.	IV.

Da ferner das Brom, wie erwähnt, die Parastellung zur Amidogruppe im Bromorthoacetyluid einnimmt, so stellt die Verschiedenheit der beiden Nitrobromtoluidine I und II für die Nitrogruppe in I die Parastellung zur Amidogruppe fest. Die Constitution der 2 Nitrobromorthotoluidine und des Nitroorthotoluidins von Beilstein sind daher respäsentirt durch:



Einen weiteren Beweis für diese Constitution des Nitroorthotoluidins giebt die Umwandlung desselben in Orthobrommetatoluidin. Aus seinem Diazoperbromid wird nämlich ein Orthobrommetanitrotoluol (Schmp. 76.3°) und aus diesem mit Zinn und Salzsäure ein Orthobrommetatoluidin vom Schmelzpunkt 76—78.5, wie das früher (Seite 3) beschriebene 1 (CH₃) 2 (Br) 5 (NH₂), erhalten.

Dass die dirigirende Kraft der Amidogruppe in Bezug auf die eintretende Nitrogruppe (resp. eintretende Bromatome) nicht beeinflusst wird durch schon vorhandene Bromatome (resp. Nitrogruppen) oder Methylgruppen zeigt die Uebereinstimmung der Eigenschaften der Nitrobromtoluidine, Nitrobromtoluole, Bromtoluidine etc. von IV mit III. Denn die Nitrogruppe würde in Bezug zu Brom allein oder Methyl allein die Para- oder Orthostellung einnehmen. Die Nitrogruppe tritt in die Para- oder Orthostellung zu Amid, vorzugsweise in erstere.

¹⁾ Wroblewsky fand für Nitrobromtoluidin den Schmelzpunkt 139°, für Nitrobromtoluol den Schmelzpunkt 86° und beschreibt Bromtoluidin als flüssig. Das Bromtoluidin erstarrt sehr schwierig, selbst in Kältemischung; der Zusatz eines Krystalls veranlasst aber das Starrwerden der ganzen Masse.

III. Die 6 isomeren Dibromtoluole.

Wir haben oben erwähnt, dass wir in Wroblewsky's Abhandlung über die 6 Dibromtoluole verschiedene Angaben finden, die den oben erwähnten Substitutionsregelmässigkeiten geradezu zuwiderlaufen. Wir haben diese Widersprüche in Obigem beseitigt. In dem Laufe unserer Untersuchungen erhielten wir, wie schon angedeutet, in Betreff der Eigenschaften und Constitution einiger Dibromtoluole so sehr von Wroblewsky's Angaben abweichende Resultate, dass wir die Wiederholung der Untersuchung dieser Körper für nothwendig hielten.

Wir haben in Obigem die Dibromtoluole aus Dibromortho- und Dibromparatoluidin als absolut gleich erwiesen und die aus Monobromortho- und Monobrommetatoluidin mit einander identificirt. Wir haben für die ersteren die Constitution 1. 3. 5, für die letzteren die Constitution 1. 2. 5 festgestellt. Das zweite Metaorthodibromtoluol 1. 2. 3 war noch nicht bekannt. Wir haben es dargestellt und oben beschrieben.

In Bezug auf das Dibromtoluol 1. 3. 4 (Parabrommetabromtoluol), das wir aus Monobromparatoluidin erhielten, können wir die Resultate Wroblewsky's bestätigen. Es ist ein Oel, das mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1.520) ein krystallinisches Mononitroprodukt vom Schmelzpunkt 86.6—87.5° liefert. Bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure, Destillation mit Wasserdampf, Lösen in Salzsäure und Fällen mit kohlensaurem Natron erhält man ein Dibromtoluidin, das bei 96.8—98° schmilzt. Bei der Oxydation des Dibromtoluols mit Chromsäure und Essigsäure bildet sich eine Dibrombenzoësäure, die nach Reinigung durch Verwandlung in das Barytsalz, Waschen mit Aether und Fällung mit Salzsäure bei 232—233° schmilzt. Burghard beschreibt in diesen Berichten VIII, 558 eine bei 229—230° schmelzende Dibrombenzoësäure.

Wroblewsky erklärt das Dibromtoluol 1. 2. 6 aus Dibrommetaacetoluid, entstanden durch Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf Metaacetoluid, erhalten zu haben und legt dem von Fittig¹⁾ aus Toluol und Brom dargestellten Dibromtoluol (Schmp. 107—108°) die Constitution 1. 2. 4 bei. Er findet für Dibrommetatoluidin den Schmelzpunkt 92.5° (wahrscheinlich eine Mischung von Di- und Tribromtoluidin), beschreibt das Dibromtoluol als eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 246° und erhält aus diesem eine Nitroverbindung vom Schmelzpunkt 79°. Unsere Ergebnisse sind dagegen folgende.

Metaacetoluid wurde mit 2 Molekülen Brom behandelt. Bei der Entfernung der Acetgruppe durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhielten wir eine Mischung von Monobromtoluidin, 2 Dibromtoluidinen und einer kleinen Menge Tribromtoluidin. Wir trennten daraus

¹⁾ Jahresber. 1867, 664.

das Monobromtoluidin durch Abdestilliren des Tribrom- und der Dibromtoluidine von verdünnter Salzsäure und entfernten das mit Wasserdämpfen schwerer flüchtige Tribromtoluidin (Schmp. 100—101°) durch fraktionirte Destillation mit Wasser und wiederholte Krystallisation aus Alkohol. Aus der alkoholischen Mutterlange vermochten wir 2 Dibrommetatoluidine, ein schwerer lösliches, bei 74.6—75.5° schmelzendes (Schmp. d. Acetylverbindung 168—168.6) und ein sehr leicht lösliches, vom Schmelzpunkt 33—35° abzuscheiden.

Gemäss der Eingangs erörterten Substitutionsregelmässigkeit konnten in der That 2 Dibromtoluidine 1 (CH₃) 2 (Br) 4 (Br) 5 (NH₂) und 1 (CH₃) 2 (Br) 5 (NH₂) 6 (Br) entstehen.

Beide gaben bei -20° nicht fest werdende, ölige Dibromtoluole. Das flüssige Dibromtoluol aus Dibromtoluidin vom Schmelzpunkt 74.6—75.5° gab mit rauchender Salpetersäure beim Kühlen mit kaltem Wasser ein nadelförmiges Mononitroprodukt vom Schmelzpunkt 80 bis 80.6° neben einem öligen Körper. Beim Nitriren ohne Kühlung bildete sich zugleich ein bei 128—129° schmelzende, in Schuppen krystallisirende Verbindung, die sich als eine Mischung höherer Nitroprodukte erwies.

Das andere Dibromtoluol aus der niedriger schmelzenden Amidoverbindung (33—35°) lieferte mit Salpetersäure unter Abkühlung in kaltem Wasser ausser wenig öliger Substanz eine in Alkohol nicht sehr lösliche und daraus in langen Nadeln krystallisirende Verbindung mit dem Schmelzpunkt 159—160°.

Das Verhalten dieser beiden Dibromtoluole zeigt ihre Verschiedenheit untereinander und von den oben beschriebenen. Ihre Constitutionen sind daher 1. 2. 4 und 1. 2. 6. Um diese für beide zu ermitteln, versuchten wir die Dibromtoluole 1. 2. 4 und 1. 2. 6 auf andere Weise darzustellen.

Wir schlugen zwei Wege ein, um das Dibromtoluol 1. 2. 4 zu erhalten.

1) Das Dinitrotoluol 1. 2. 4 (Schmp. 70°) wurde mit Schwefelammonium in Orthonitroparatoluidin (Schmp. 77—78°) verwandelt. Durch Zersetzung des Diazoperbromids erhielten wir das Orthonitroparabromtoluol in grossen, durchsichtigen, vierseitigen Tafeln (Schmp. 44.4—45.2°). Dieses lieferte Parabromorthotoluidin (Schmp. 30—31°), dessen Diazoperbromid neben einem festen bromirten Kresol, das durch Kalilauge entfernt wurde, ein Dibromtoluol ergab, das noch bei -20° flüssig war, mit rauchender Salpetersäure in der Kälte ein bei 80.5—81.3° schmelzendes Mononitroprodukt neben einer öligen Substanz, bei gewöhnlicher Temperatur ausserdem einen bei 128 bis 129° schmelzenden Körper bildete.

2) Wir gingen ferner vom Metanitroparatoluidin aus. Das entsprechende Metanitroparabromtoluol¹⁾ (Schmp. 31—32°) wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Parabrommetatoluidin¹⁾ (Schmp. 30.6—32°) in das Acetylprodukt (Schmp. 113.7—114.6°) verwandelt, dieses mit Brom (gleiche Moleküle) behandelt und die Acetylgruppe entfernt. Das erhaltene Orthobromparabrommetatoluidin (Schmp. 74.5 bis 75.8°) stimmt, wie dessen Acetverbindung (Schmp. 166—168°), mit dem einen aus Metaacettoluid durch Bromirung dargestellten Dibromprodukt in dem Schmelzpunkt überein. Es lieferte ferner ebenfalls ein flüssiges Dibromtoluol, das mit Salpetersäure in der Kälte ein bei 78—80° schmelzendes, und in Nadeln krystallisirendes Nitroprodukt ergab. Es zeigte also, wie das aus Dinitrotoluol 1. 2. 4 erhaltene, vollkommene Uebereinstimmung mit dem Dibromtoluol aus Dibrommetatoluidin vom Schmp. 74.6—75.5°. Alle drei wurden nun in Dibrombenzoësäuren durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure übergeführt, mit gleich günstigem Resultate. Sie krystallisirten aus der salpetersauren Lösung in gleicher Weise, nämlich in farblosen Tafeln, bei schneller Krystallisation in Nadeln.

Schmp. der Dibrombenzoësäure aus Dibrommetatoluidin 167—169°,
Schmp. der Dibrombenzoësäure aus Dinitrotoluol . . . 168—170°,
Schmp. der Dibrombenzoësäure aus Metanitroparatoluidin 166—168°.

Ein Dibromtoluol vom Schmelzpunkt 107—108° konnten wir nicht erhalten.

Das Dibromtoluol 1. 2. 6 erhielten wir auf folgende Weise: Orthobrommetaacettoluid 1. 2. 5 wurde in der Kälte nitrirt mittelst einer Mischung von 1 Vol. Salpetersäure spec. Gew. 1.520 und 2 Vol. Salpetersäure spec. Gew. 1.450. Das Nitroprodukt schmilzt nach Krystallisation aus Alkohol bei 110—121°. Es kommt ihm entweder die Constitution 1. 2. 4. 5 oder 1. 2. 5. 6 zu. Um diese zu ermitteln, lösten wir es in einer heissen Mischung von 2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser und fällten mit Wasser. Das so erhaltene Bromnitrotoluidin²⁾ krystallisirt in dunkelgelben bis braunen Nadeln und schmilzt bei 179—181°. Sein Diazoperbromid giebt bei Zersetzung mit Eisessig ein Dibromnitrotoluol, das aus Alkohol in farblosen Nadeln anschießt und bei 87° schmilzt. Mit Eisen und Essigsäure liefert dieses ein Dibromtoluidin (Schmp. 84.6—85°), dessen Diazoperbromid beim Erwärmen mit Eisessig sich in Tribromtoluol vom Schmp. 110—111.5° verwandelt. Das Tribromtoluol von diesem

¹⁾ Wroblewsky (Jahrb. 1870, 527) beschreibt das Bromnitrotoluol als flüssig bei —20° und giebt für das Bromtoluidin den Schmelzpunkt 67°. Hübner und Roos (diese Ber. VI, 800) finden für Bromnitrotoluol den Schmp. 31—32°, aber für die entsprechende Amidoverbindung den Schmp. 75°. Sie stellten es aus Parabromtoluol dar, das möglicherweise noch mit Orthobromtoluol verunreinigt sein konnte.

²⁾ Aus der alkoholischen Mutterlauge wurde ein anderes, in orangeröthen Nadeln krystallisirendes und bei 102—103° schmelzendes Bromnitrotoluidin erhalten.

Schmelzpunkt hat, wie wir später erörtern werden, die Constitution 1. 2. 4. 5 ($\text{CH}_3 = 1$). Die Constitution des Dibromnitrotoluols (Schmp. 87°) und des Dibromtoluidins (Schmp. $84.6-85^\circ$) sind daher ausgedrückt durch 1. 2. 4. 5 ($\text{CH}_3 = 1, \text{NO}_2$ oder $\text{NH}_2 = 4$).

Die Uebereinstimmung dieser beiden Körper mit der Nitro- und Amidoverbindung aus Dibromtoluol 1. 2. 5 macht es wahrscheinlich, dass die Nitrogruppe in diesem Körper die Parastellung zur Methylgruppe einnimmt. Ferner stellt Obiges die Constitution des Nitroorthobrommetatoluidins als 1. 2 (Br) 4 (NO_2) 5 (NH_2) fest. Bei der Bromirung tritt das Brom in die Stellung 6. Die Lösung des Bromnitrotoluidins (Schmp. $179-181^\circ$) in Schwefelsäure wird durch eine Lösung von Brom in Wasser gefällt. Das entstehende Dibromnitrometatoluidin schmilzt nach Krystallisation aus Alkohol (dunkelgelbe bis braune Nadeln) bei $124-130^\circ$. Die Amidogruppe wurde mittelst Alkohol und salpetriger Säure entfernt und das Dibromnitrotoluol mit Zinn und Salzsäure reducirt. Das in verdünnter Salzsäure lösliche Dibromtoluidin (Schmp. $87-88^\circ$) giebt ein flüssiges Dibromtoluol 1. 2. 6, das bei -10° nicht erstarrt. Salpetersäure (1.520) löste es langsam und lieferte beim Stehenlassen farblose Nadeln oder Prismen eines Dinitroproductes vom Schmp. $161.6-162.2^\circ$. Dieses Dibromtoluol stimmt sehr nahe mit demjenigen überein, das wir aus dem Dibrommetatoluidin vom Schmp. $33-35^\circ$ erhielten.

Wir stellen die Dibromtoluole und ihre wichtigsten Eigenschaften in folgender Tabelle zusammen.

Die sechs Dibromtoluole:

CH_3	Br	Br	Schmelzpunkt	Nitroprodukt mittelst NO_3H v. spec. Gew. 1.520	Amidoprodukt	Dibrombenzoesäure
1	2	5	flüssig	$87.6-89.0^\circ$ Mononitro	$84-85^\circ$	$151-153^\circ$ mittelst NO_3H
1	2	3	$27.4-27.8^\circ$	$56.5-57.5^\circ$ Mononitro	$52-53^\circ$	$146-148^\circ$ mittelst NO_3H
1	3	5	39°	$\{157.5-158.0^\circ$ u. $\{105^\circ$ beide Dinitro		$208-210^\circ$ mittelst CrO_3
1	3	4	flüssig	$86.6-87.5^\circ$ Mononitro	$97-98^\circ$	$232-233^\circ$ mittelst CrO_3
1	2	4	flüssig	$80-81^\circ$ (Mononitro) und höhere Nitroprodukte von höherem Schmp.		$168-170^\circ$ mittelst NO_3H
1	2	6	flüssig	$161.6-162.2^\circ$ Dinitro		

Die analytischen Belege sind in dem *Journal of the Chemical Society* gegeben.